

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-304901

(43)公開日 平成7年(1995)11月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 3/02	L A V			
C 0 8 K 5/09				
C 0 8 L 33/04	L J A			

審査請求 未請求 請求項の数16 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平7-132605	(71)出願人	590002035 ローム アンド ハース カンパニー ROHM AND HAAS COMPA NY アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル バニア州 フィラデルフィア、インディペ ンデンス モール ウェスト 100
(22)出願日	平成7年(1995)5月8日	(72)発明者	エドワード・エバルト・ラ・フルーア アメリカ合衆国ペンシルバニア州18974、 ワーミンスター、クリークウッド・ドライ ブ 1190
(31)優先権主張番号	2 4 1, 5 5 0	(74)代理人	弁理士 千田 稔 (外1名)
(32)優先日	1994年5月12日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶融処理ポリマーブレンド

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 澱粉70～95部、及び、アクリル酸又はメ  
タクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシア  
ルキル (ポリアルコキシ) アルキル又はアルキルオキシ  
(ポリアルコキシ) アルキルエステル of の少なくとも一つ  
から誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基  
を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される  
単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から  
誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む第2  
のポリマー5～30部を含み、第2のポリマーが少なく  
とも80, 000の重量平均分子量を有する溶融処理ブ  
レンド。

【効果】 溶融処理ブレンドは、シート、フィルム又は  
射出成形物品のような生分解可能な熱可塑性物品を製造  
するのに有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 澱粉 70～95 部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約 70 部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位 25 部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位 25 部以下の少なくとも一方を含む第 2 のポリマー 5～30 部を含み、第 2 のポリマーが少なくとも 80,000 の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンド。

【請求項 2】 潤滑剤又は熱安定剤の少なくとも一方を更に含む請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 3】 潤滑剤がステアリン酸であり、熱安定剤がヒンダードフェノールである請求項 2 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 4】 澱粉がコーンスターチである請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 5】 澱粉が、アミロペクチン又はアミロースの少なくとも一方である請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 6】 第 2 のポリマーが、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステル、メチルメタクリレート又はエチルアクリレートの少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 7】 第 2 のポリマーが、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステル、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル又はポリアルキレングリコールのモノアクリレート又はモノメタクリレートエステルの少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 8】 第 2 のポリマーが、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位として、N-ビニルピロリドンから誘導される単位を含む請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 9】 N-ビニルピロリドンから誘導される単位が 10～25 部である請求項 8 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 10】 第 2 のポリマーが、不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位として、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される単位を含む請求項 1 に記載の溶融処理ブレンド。

【請求項 11】 不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位が 2～5 部であり、第 2 のポリマーの分子量が少なくとも 300,000 である請求項 1 に記載の溶

融処理ブレンド。

【請求項 12】 澱粉 70～95 部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約 70 部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位 25 部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位 25 部以下の少なくとも一方を含む第 2 のポリマー 5～30 部を含み、第 2 のポリマーが少なくとも 80,000 の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンドを調製する方法であって、

(a) 乳化重合によって、固形分が 20～60 % である水性分散液として第 2 のポリマーを調製し；

(b) 加熱及び攪拌しながらエマルジョンポリマーを澱粉に加えて均一な混合物を得；

(c) 押出機内容物の脱蔵を行うための手段及びブレンドを加熱するための手段を具備した脱蔵押出機に混合物を送り；

(d) 脱蔵手段を通して水を除去し且つポリマーに熱を加えながら、押出機を通して混合物を送り；

(e) 該混合物を、実質的に水を含まない熱可塑性溶融体に転化させ；

(f) 該溶融体を押出機の出口に送り；

(g) 該溶融体を、フィルム、シート又は再溶融可能なペレットに成形する；工程を含む方法。

【請求項 13】 澱粉 70～95 部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約 70 部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位 25 部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位 25 部以下の少なくとも一方を含む第 2 のポリマー 5～30 部を含み、第 2 のポリマーが少なくとも 80,000 の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンドを調製する方法であって；

(a) 乳化重合によって、固形分が 20～60 % である水性分散液として第 2 のポリマーを調製し；

(b) 水性分散液及び澱粉を、混合しながら、押出機内容物の脱蔵を行うための手段及びブレンドを混合及び加熱するための手段を具備した脱蔵押出機に送り；

(c) 押出機内で、混合物の融解が起こるまで二つのポリマーを混合及び加熱し；

(d) 脱蔵手段を通して水を除去し且つ混合物に熱を加えながら、押出機を通して混合物を更に送り；

(e) 該混合物を、実質的に水を含まない熱可塑性溶融体に転化させ；

(f) 該溶融体を押出機の出口に送り；

(g) 該溶融体を、フィルム、シート又は再溶融可能な

ペレットに成形する；工程を含む方法。

【請求項14】 請求項1に記載の溶融処理ブレンドから調製されるフィルム、シート又は射出成形物品。

【請求項15】 澱粉約75～約95部と、

(a) コアの全重量を基準として75重量%を超えるブタジエン及び／又はアクリル酸のC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルキルエステル及び共重合不飽和酸0～5重量%を含むラバー状架橋コアポリマー60～85部；

(b) アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む2段階ポリマー15～40部；を含む第2の多段階ポリマー5～30部、とを含む溶融処理ポリマーブレンド。

【請求項16】 澱粉約70～約95部と、合計量で5～30部の、

(a) アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含み、少なくとも80,000の重量平均分子量を有する第2のポリマー；及び

(b) (i) コアの全重量を基準として75重量%を超えるブタジエン及び／又はアクリル酸のC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルキルエステル及び共重合不飽和酸0～5重量%を含むラバー状架橋コアポリマー60～85部；

(i i) アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む2段階ポリマー15～40部；を含む第3の多段階ポリマーの混合物、とを含む溶融処理ポリマーブレンド。

【発明の詳細な説明】

【0001】（発明の分野）本発明は、澱粉をアクリルコポリマー（即ち、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの1以上から誘導される単位を含み、共重合性酸モノマー又はアミド又は環状アミド基を

有する共重合性モノマーの少なくとも一つを更に含むコポリマー）と配合することによって、熱可塑性物質として澱粉を処理するための改良された方法に関する。溶融処理ブレンドは、シート、フィルム又は射出成形物品のような生分解可能な熱可塑性物品を製造するのに有用である。

【0002】（発明の背景）澱粉は、それを溶融処理可能な材料に転化させることのできる手段が見出せば、多くの熱可塑性用途での使用可能性のある安価で生分解可能で再生可能なポリマーである。剪断、熱及び水の効果によって澱粉の顆粒を熱的に分解又は糊化して熱可塑性材料を製造し、これを更にグリセリンで可塑化することができることが知られている。得られた材料は、おそらくはその分子量が劇的に減少しているために、やや脆性であり、初期特性及び平衡特性の両方に影響を与える水を不定量含んでおり、可塑剤が滲出する可能性がある。

【0003】GeorgcらのPoly. Eng. Sci., 34, 17-23 (1994)においては、多量のエチレン／ビニルアルコールコポリマーを澱粉と組み合わせ用いて、より良好な射出成形性と大きな延性を有するブレンドを得ることが記載されている。Layらの米国特許第5,095,054号においては、澱粉を変性するのに有用な多くのポリマーとして、エチレン／アクリル酸コポリマーが記載されているが、このようなポリマーは、有効に用いるためには中和しなければならない。更に、Layらは、酸含有ポリマーは、（メタ）アクリル酸エステルをはじめとする他の官能化コポリマーを含むことができないことを教示しており、本発明の付加ポリマーを明確に除外している。かれらは、ビニルピロリドンのポリマーに関して教示しているが、これを（メタ）アクリル酸エステル及び不飽和酸と組み合わせることは教示していない。LaFleurらの米国特許5,189,097号及び5,258,250号においては、ビニルアミド又はカルボン酸の少なくとも一つを含む（メタ）アクリルコポリマーが、ポリ（ビニルアルコール）溶融処理可能材料を製造するのに有用であることが示されている。本発明者らの一部による最近の特許出願（ヨーロッパ特許公開583,109号）においては、ポリ（ビニルアルコール）とLaFleurらの（メタ）アクリルコポリマーとの組み合わせを用いることによって澱粉を熱可塑性材料に変性することが開示されている。

【0004】上記の試みのいずれも、澱粉を熱可塑性材料に転化する点で完全に満足できるものではない。これらは、澱粉を熱可塑性にするためには添加剤の添加を必要とし、しばしば可塑剤を必要とし、あるいは大量の一種又は複数の付加ポリマーを必要とし、あるいは分子量の減少を引き起こす過度の処理を必要とする。

【0005】（発明の概要）本発明者らは、LaFle

urらによって開示された(メタ)アクリルコポリマーを比較的少量で用いて、澱粉を有用な熱可塑性材料に処理することができるを見出した。本発明者らは、更に、エマルジョン形態で容易に調製される(メタ)アクリルコポリマーを単離する必要がなく、押出(溶融処理)の前か、又は好ましくは押出機内で、澱粉と直接配合して、混合、糊化(gelatinization)、水の脱蔵(devolatilization)及びペレット、シート又はフィルムへの処理を、単一の簡単な工程で行うことができるを見出した。本発明者らは、更に、澱粉を分解又は糊化する

ことなしに有用な熱可塑性材料に処理することができるを見出した。  
【0006】(発明の詳細な記述)而して、本発明者らは、コーンスターチ、又はアミロペクチン若しくはアミロースあるいはこれらの混合物のような澱粉70～95部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル(ポリアルコキシ)アルキル又はアルキルオキシ(ポリアルコキシ)アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む第2のポリマー5～30部を含み、第2のポリマーが少なくとも80、000、好ましくは少なくとも300、000の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンドを開発した。本発明は、更に、上記記載の溶融処理ブレンドから製造されるフィルム、シート又は射出成形物品に関する。

【0007】「澱粉」という用語は、本明細書においては、トウモロコシ、小麦、米、ジャガイモ、タピオカ及びエンドウ豆のような多くの植物における栄養源として、結晶及び非晶の状態で存在する、顆粒状のD-グルコースの天然ポリマーを表すように用いられる。これらの天然形態の澱粉は、線状分子(アミロース)と分岐鎖分子(アミロペクチン)とから構成されている。天然のコーンスターチは約75%のアミロペクチンであるが、ワクシメイズ(waxy maize)は実質的に全てアミロペクチンである。澱粉は、また、予備糊化方法又は多少の時間「クッキング」して澱粉を分解することによって得られるある程度精製された形態でも商業的に入手することができる。

【0008】文献において記載されている溶融処理可能な澱粉と異なり、本発明の溶融処理ブレンドは、処理中又は処理前に澱粉を分解又は糊化する必要がない。澱粉はその構造を保持し、分子量又は構造が劣化することはない。この挙動は、当該技術において知られている事項に基づいては全く予期できないものである。

【0009】この溶融処理ブレンドは、更に、ステアリン酸のような潤滑剤、又はヒンダードフェノール、例えばテトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4

ーヒドロキシヒドロシナメート)メタン及び関連する化合物のような熱安定剤を含んでいてもよい。潤滑剤は、押出及び成形工程における良好な移送を確実にするために存在し、多くの操作に関しては必要でないかもしれない。ヒンダードフェノール酸化防止剤は、澱粉又はアクリル添加剤のいずれかの熱/酸化分解を防止するために存在させることができ、ブレンド及び成形又は押出操作中に、低温で酸素を排除して注意深い制御がなされる場合には必要ではないことがある。

【0010】第2のポリマーは、好ましくは、メチルメタクリレートから誘導される単位、及び炭素原子数1～4の低級アルキルアクリレート、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどから誘導される単位を有する。また、ヒドロキシアルキルオキシ(ポリアルコキシ)アルキル又はポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルのモノアクリレート又はモノメタクリレートエステル、例えばω-メトキシポリエチレンオキシエタノール又はω-ヒドロキシポリエチレンオキシエタノールのメタクリレートエステルから誘導される単位を有していてもよい。第2のポリマーがアミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位を有している場合には、N-ビニルピロリドンから誘導される単位を10～25部の範囲内で含むことが好ましい。第2のポリマーは、不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位を有することが好ましく、不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位2～5部を有することがより好ましく、アクリル酸又はメタクリル酸から誘導される単位を有することが最も好ましい。「不飽和カルボン酸又は無水物」という用語は、イタコン酸、マレイン酸などのような不飽和ポリカルボン酸をも包含する。

【0011】澱粉は、低い溶融強度を有し、低分子量の付加ポリマーと良好に混合せず、かかる混合物は良好な混合をもたらす所望の溶融粘度を有しないので、第2のポリマーは、少なくとも80、000、好ましくは少なくとも300、000の重量平均分子量を有する。最良の混合は、分子量が300、000以上である場合に起こる。

【0012】本発明者らは、更に、澱粉70～95部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル(ポリアルコキシ)アルキル又はアルキルオキシ(ポリアルコキシ)アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む第2のポリマー5～30部を含み、第2のポリマーが少なくとも80、000、好ましくは少なくとも300、000の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンドを調製する改良方法であって、

(a) 乳化重合によって、固形分が20～60%である水性分散液として第2のポリマーを調製し；

(b) 加熱及び攪拌しながらエマルジョンポリマーを澱粉に加えて均一な混合物を得；

(c) 押出機内容物の脱蔵を行うための手段及びブレンドを加熱するための手段を具備した脱蔵押出機に混合物を送り；

(d) 脱蔵手段を通して水を除去し且つ混合物に熱を加えながら、押出機を通して混合物を送り；

(e) 該混合物を、実質的に水を含まない熱可塑性溶融体10に転化させ；

(f) 該溶融体を押出機の出口に送り；

(g) 該溶融体を、フィルム、シート又は再溶融可能なペレットに成形する；工程を含む方法を開発した。

【0013】本発明者らは、更に、澱粉70～95部、及び、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステル1の少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む第2のポリマー5～30部を含み、第2のポリマーが少なくとも80、000、好ましくは少なくとも300、000の重量平均分子量を有する溶融処理ブレンドを調製する改良方法であって；

(a) 乳化重合によって、固形分が20～60%である水性分散液として第2のポリマーを調製し；

(b) 水性分散液及び澱粉を、混合しながら、押出機内容物の脱蔵を行うための手段及びブレンドを混合及び加熱するための手段を具備した脱蔵押出機に送り；30

(c) 押出機内で、均一な混合物が形成されるまで、即ち外観上均一に見える溶融体への融解が起こるまで二つのポリマーを混合及び加熱し；

(d) 脱蔵手段を通して水を除去し且つ混合物に熱を加えながら、押出機を通して混合物を更に送り；

(e) 該混合物を、実質的に水を含まない熱可塑性溶融体に転化させ；

(f) 該溶融体を押出機の出口に送り；

(g) 該溶融体を、フィルム、シート又は再溶融可能なペレットに成形する；工程を含む方法を開発した。40

【0014】これらの方法のいずれにおいても、エマルジョン中での第2のポリマーの調製は、L a F l e u rの文献において教示されているようにして行うことができる。300、000以上の分子量を達成するためには、配合物中におけるメルカプタンのような全ての連鎖移動剤の含有量を低めることが好ましい。エマルジョン重合で調製されたアクリルポリマーは、一般には、分子量を低めるために特別の手段を採らない限り、300、000を超える分子量のものであるので、300、0050

0以上の値を達成することは、当業者が通常行う範囲内の事項である。

【0015】ブレンドを完全に処理するために更なる水が必要な場合には、水を、予備押出混合中又は押出工程中のいずれかにおいて加えて、押出機における適当な取入口に供給することができる。脱蔵押出機は、当該技術において公知な任意の通常のタイプの単軸又は二軸スクリュウ押出機であってよい。通常は、水は、大気圧又は好ましくは減圧下で、排気口を通して除去される。多くの水が澱粉／アクリルポリマー混合物中に溶解している場合には、水不溶性ポリマーから液体として水を除去するのに知られている技術はあまり満足できるものでない。しかし、水が別の相として分離している場合には、B o r t n i c kの米国特許第3,751,527号に記載されているような適当な装置を用いることができる。

【0016】また、強力ミキサー又は押出機中で直接、乾燥形態で澱粉及びアクリルポリマーを混合して、融解した溶融体を形成し、次に押出機中で公知の処理を行うこともできる。

【0017】溶融処理ブレンドは、押出機から、フィルム又はシートの形成で取り出して直接使用することができ、あるいは、ストランドとして取り出して、ペレットに切断し、公知の射出成形又は押出方法によってペレットを有用な物品に再処理することができる。

【0018】溶融処理ブレンドから形成することのできる物品としては、食品包装などの包装用の透明シート、水非感受性の支持フィルムと共押出又は積層するための透明フィルム、あるいはカップ、トレー、コンテナなどのような使い捨て用途のための射出成形物品が挙げられる。

【0019】一般的に、テトラヒドロフランに可溶性のアクリルポリマーを、一般的にテトラヒドロフランに不溶性の澱粉から除去しようとしても、アクリルポリマーの全てを除去することはできない。これは、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含み、少なくとも80、000、好ましくは少なくとも300、000のそれぞれのセグメントの重量平均分子量を有し、不飽和酸又は無水物から誘導される共重合単位が澱粉と反応している、第2のポリマーの1以上のセグメント5～30部と化学的に結合した澱粉の1以上のセグメント70～95部を含むセグメントポリマー（ブロックポリマー又はグラフトポリマーのいずれか）が溶融処理ブレンド内に存在していることを示すものであ

る。

【0020】多段階又はコア／シェルポリマーの形態のポリマーを含む酸又は無水物を用いることが可能である。かかるポリマーは、特にマトリクスポリマーが酸又は無水物と結合する基を有する場合に有効である、種々のマトリクス極性プラスチック用の耐衝撃性改良剤として周知のものである。而して、Owensらの米国特許第3,668,247号によって教示されているようなポリマーが、本発明の熱処理可能なブレンドにおいて有用である。

【0021】より詳しくは、本発明は、澱粉約70～約95部と、

(1) コアの全重量を基準として75重量%を超えるブタジエン及び／又は1以上のアクリル酸のC<sub>2</sub>～C<sub>8</sub>アルキルエステルを、場合によっては共重合不飽和酸5重量%以下と共に含むラバー状架橋コア（第1段階）ポリマー；

(2) アクリル酸又はメタクリル酸のアルキル、シクロアルキル、ヒドロキシアルキル（ポリアルコキシ）アルキル又はアルキルオキシ（ポリアルコキシ）アルキルエステルの少なくとも一つから誘導される単位を少なくとも約70部と、アミド基を有するビニル又はビニリデンモノマーから誘導される単位25部以下か又は不飽和カルボン酸又は無水物から誘導される単位25部以下の少なくとも一方を含む2段階ポリマー；を含む第2の多段階ポリマー5～30部、とを含む溶融処理ポリマーブレンドを包含する。コアポリマーがコア／シェルポリマーの少なくとも60重量%である組成物が好ましい。

【0022】第2段階ポリマーは、米国特許第4,184,373号に記載されているポリマーと同様のモルホロジーで、第1段階ポリマー中にドメインとして存在していてもよいので、かかるポリマーは、コア／シェルポリマーである必要はない。これらの多段階官能化耐衝撃性改良剤は、上記に記載した非段階（non-stage）アクリルコポリマー組成物と任意の比率で組み合わせることができ、この組み合わせは特許請求の範囲に記載の複合体又はブレンドの調製において有用である。

【0023】ブレンドは、更に、当該技術において公知の耐衝撃性改良剤、例えばポリ（アクリレート）第1段階又はポリブタジエン第1段階と、シェルとして、あるいはコア内の別のドメインとして存在してもよいメタクリレート又はスチレンの第2段階よりなる多段階ポリマーを含んでもよい。それぞれの段階は酸官能性基を有していてもよい。

【0024】ブレンドは、更に、グリセロール又は他のポリヒドロキシ化合物のような可塑剤を、少量、例えばブレンドの10重量%以下の量で含んでもよい。

【0025】（実施例）ここで記載するアクリルコポリマーは、参照として本明細書の一部として包含されるLaFleurらの米国特許第5,189,097号及

び、5,258,250号に記載されている方法によって、エマルジョンとして調製した。MMAはメチルメタクリレートであり、NVPはN-ビニルピロリドンであり、BAはn-ブチルアクリレートであり、AAはアクリル酸である。以下の実施例において記載するアクリルコポリマーは、商業的に入手できるモノマーの乳化重合によって調製した。コポリマーの分子量は、約300,000（重量平均、PMMA標準試料を用いたゲル透過クロマトグラフィーによって測定）であった。実施例において用いた澱粉は、National Starch and Chemical Corporationから入手した。これらは以下のものであった。HYLON VIIは、約70%のアミロースを含む未変性高アミロースコーンスターチである。AMIOCAは、主として、天然分岐グルコースポリマーであるアミロペクチンからなる食品グレードの澱粉である。

【0026】（製造例A）本例は、メチルメタクリレートとメタクリル酸とのコポリマー、あるいはメチルメタクリレート、ブチルアクリレート及びアクリル酸のターポリマーを調製するための一般的方法を教示するものである。

【0027】次のような乳化重合法によって、メタクリル酸（MAA）15重量%を含み、残りがメチルメタクリレート（MMA）であるコポリマーを調製した。MMA 1122g、MAA 198g、脱イオン水782.71g、n-ドデシルメルカプタン1.32g及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水溶液24.75gを含むモノマー混合物を調製した。スターラー、ヒーター、還流凝縮器及び窒素スパージチューブを具備した適当なガラス容器に、脱イオン水1753.26g及び炭酸ナトリウム0.59gを加えた。70℃に加熱しながら、混合物に窒素を1時間スパージした。次に、スパージ速度を掃去（sweep）に変化させ、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水溶液74.25gを混合物に加えた。次に、反応容器の温度を85℃に上昇させた。この温度において過硫酸ナトリウム1.32g及び脱イオン水380.08gからなる開始剤混合物29.343gを、すすぎ水31.42mlと共に反応容器に加えた。次に、モノマー混合物を3時間かけて反応容器に供給した。

【0028】重合が進行するにつれて、重合開始剤を、15分毎に29.34mlの速度で反応容器に加えた。開始剤混合物を加える直前に30分毎に固形分の沈積を測定した。開始剤及びモノマーの添加を完了したら、それぞれの供給ラインから31.42mlのすすぎ水を加え、混合物を85℃に1時間保持した。次に、混合物を冷却し、濾過し、噴霧乾燥によってポリマーを単離した。このポリマーの分子量は約300,000であった。

【0029】同様の方法で、アルキル（メタ）アクリレ

ート及び不飽和酸の制御された分子量の他のポリマー、例えばメチルメタクリレート／ブチルアクリレート／アクリル酸の50／45／5のターポリマーを調製することができる。また、この方法を用いて、テトラポリマー、例えばメチルメタクリレート／エチルアクリレート／N-ビニルピロリドン／メタクリル酸の55／18／25／2のテトラポリマーを調製した。

【0030】（実施例1及び2：比較例）澱粉とグリセリン及び水との溶融処理可能な混合物から得られるデータの外挿によって生澱粉（neat starch）に関する引張特性を求めたGeorgeらのPoly. Eng. Sci., 34, 17-23（1994）によって、HYLON VII及びAMIOCAの両方の引張特性を、生澱粉に関して間接的に測定した。表1に示す値は、生澱粉の低い延伸性が、澱粉が主成分を形成する商業物品の機械的な完全性を低めることを示唆している。

【0031】（実施例3）実施例3に関しては、コーンスターチであるHYLON VII（アミロース70％及びアミロペクチン30％）790gを、固形分46％を含み、pHが3.63で、P（MMA-BA-AA=50／45／05）の化学組成の504nmの粒子を含むエマルジョン433gで処理した。ステアリン酸10g及びヒンダードフェノールであるテトラキス（メチレン（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート）メタン5gを、澱粉エマルジョン混合物に加えた。全混合物を、沸騰させた蒸留水1500ml中に温浸し、激しく攪拌し、澱粉混合物を凝集させた。凝集した混合物を約50℃の減圧オープン中で処理して水を除去して、さらさらした粉末（free flowing powder）を得た。粉末混合物を、フロントロールが174℃でリヤロールが172℃において、二本ロール電気ミルで約3分間、溶融混合し、混練した。次に、溶融したポリマーを、ミルロールから取り出し、冷却し、Carverプレス上で圧縮成形した。試料を、138メガパスカル（MPa）、195℃で成形して、127mm平方×0.13mm厚のプラークにした。ASTM試験法D638-84及びD256-84に従って評価するために、プラークを引張及びアイゾットバーに加工した。

【0032】（実施例4）HYLON VII 790g及び（P（MMA-NVP-EA-MAA=55／25／18／02）のエマルジョン472gを用いて実施例3の手順を繰り返した。エマルジョンは、平均径160nmの固形粒子42.35重量％を含んでいた。ステアリン酸（10g）及び実施例3のヒンダードフェノール5gを、澱粉／エマルジョン混合物に加えた。全混合物を、激しく攪拌しながら、蒸留水1500ml中で凝集させた。凝集した混合物を、約50℃の減圧オープンで処理して水を除去して、さらさらした粉末を得た。粉末混合物を、フロントロールが174℃でリヤロールが172℃において、二本ロール電気ミルで約3分間、溶融

混合し、混練した。次に、溶融したポリマーを、ミルロールから取り出し、冷却し、Carverプレス上で圧縮成形した。試料を、138メガパスカル（MPa）、195℃で成形して、127mm平方×0.13mm厚のプラークにした。ASTM試験法D638-84及びD256-84に従って評価するために、プラークを引張及びアイゾットバーに加工した。

【0033】（実施例5）実施例5においては、コーンスターチであるAMIOCA（主としてアミロペクチン）790gを、固形分46％を含み、pHが3.63で、504nmの粒子を含むエマルジョン433gで処理した。ポリマーの化学組成は、P（MMA／BA／AA=50／45／05）であった。更に、ステアリン酸10g及び実施例3のヒンダードフェノール5gを澱粉／エマルジョン混合物に加えた。全混合物を、沸騰した蒸留水1500ml中に温浸し、激しく攪拌し、澱粉／アクリルポリマー混合物を外観上均一にした。混合物を、約50℃の減圧オープン中で処理して水を除去して、硬質の一体化した塊を得た。得られた塊を破碎し、大きな片を粒化してさらさらした粉末を得た。粉末混合物を、フロントロールが174℃でリヤロールが172℃において、二本ロール電気ミルで約3分間、溶融混合し、混練した。次に、溶融したポリマーを、ミルロールから取り出し、冷却し、Carverプレス上で圧縮成形した。試料を、138メガパスカル（MPa）、195℃で成形して、127mm平方×0.13mm厚のプラークにした。ASTM試験法D638-84及びD256-84に従って評価するために、プラークを引張及びアイゾットバーに加工した。

【0034】（実施例6）AMIOCA 790g及び（P（MMA-NVP-EA-MAA=55／25／18／02）のエマルジョン472gを用いて実施例5の手順を繰り返した。エマルジョンは、平均径160nmの固形粒子42.35重量％を含んでいた。ステアリン酸10g及び実施例3のヒンダードフェノール5gを、澱粉／エマルジョン混合物に加えた。全混合物を、激しく攪拌しながら、蒸留水1500ml中で配合した。均一な混合物を、約50℃の減圧オープンで処理して水を除去し、粒化して、さらさらした粉末を得た。粉末混合物を、フロントロールが174℃でリヤロールが172℃において、二本ロール電気ミルで約3分間、溶融混合し、混練した。次に、溶融したポリマーを、ミルロールから取り出し、冷却し、Carverプレス上で圧縮成形した。試料を、138メガパスカル（MPa）、195℃で成形して、127mm平方×0.13mm厚のプラークにした。ASTM試験法D638-84及びD256-84に従って評価するために、プラークを引張及びアイゾットバーに加工した。

【0035】表1に示されているデータから、アロイの機械的特性が、ベースポリマーであるHYLON VI

I 及び AMIOCA のそれと比較して良好であることが分かる。生澱粉の引張特性を、生澱粉とグリセリン及び脱イオン水とのブレンドから得られるデータの外挿によって決定した。表1から明らかなように、可塑化澱粉化合物（比較例である実施例1及び2）は、ある程度の強靱性が必要な用途に用いるには脆性過ぎた。HYLON

VII 又は AMIOCA のいずれかとアクリルコポリ \*

表1: コーンスターチ、及びコーンスターチとアクリルコポリマーとのアロイの機械特性

ポリマー／実施例	組成% (w/w)					
	1	2	3	4	5	6
HYLON VII	100		80	80		
AMIOCA		100			80	80
P (MMA-BA-AA =50/45/05)			20		20	
P (MMA-NVP-EA-MAA =55/25/18/02)				20		20
引張強さ (mPa)	41.3	33.6	20.5	40.2	22.7	31.2
引張伸び (%)	0.0	0.0	4.5	0.9	3.3	0.7
引張弾性率 (gPa)	2.9	2.3	1.9	4.5	2.0	4.5
アイゾットノッチなし 衝撃強さ (J/m)	-	-	57.1	29.9	33.6	29.9

【0037】（実施例7）本実施例は、澱粉とアクリル添加剤とのドライブレンドを説明するものである。例Aに記載の方法によって調製したメチルメタクリレート／N-ビニルピロリドン／エチルアクリレート／メタクリル酸（55／25／18／02）のテトラポリマーを、噴霧乾燥によってエマルジョンから微粉末として単離した。この粉末の10部を、HBI System 90マイクロプロセッサ制御トルクレオメーターの混合ボウル中に導入した。粉末を、204℃の設定温度及び80rpmのスクリュウ速度で、溶融体に融解するまで攪拌した。次に、HYLON VII（アミロース70%、アミロペクチン30%）90部、ステアリン酸1部、及び実施例1のヒンダードフェノール酸化防止剤0.5部を混合ボウルに加え、混合物を、熱的に安定な均一なクリーム色のプラスチック体に溶融配合した。混合ボウル中で5分間の滞留時間の後に、劣化の兆候は見られなかった。

\* マーとを組み合わせることによって得られる明らかな利益は、グリセリン／水混合物とは異なり、高分子アクリルコポリマーが、澱粉アロイに溶融処理容易性を与えるのみならず、可塑剤のマイグレーション及びそれに付随する脆化に対する安定性を確実にするという点である。

【0036】

【表1】

【0038】（実施例8）実施例7と同様の方法で、メチルメタクリレート／ポリ（エチレングリコール）モノメタクリレート（ポリ（エチレングリコール）の分子量MW=400）／エチルアクリレート／メタクリル酸（70／10／18／02）の分子量MW=約300、000のテトラポリマーを、例Aの方法によって調製し、噴霧乾燥した。ここでは、アクリルポリマーを200℃で予め融解した。最終の均一な物質は、混合物ボウル中において10分間熱的に安定であった。

【0039】（実施例9）本実施例及び以下の実施例においては、用いる澱粉の形態はアミロペクチンであった。実施例7と同様の方法により、但しHYLON VIIをAMIOCAに置き換えて、同様の結果を得た。

【0040】（実施例10）実施例8と同様の方法により、但しHYLON VIIをAMIOCAに置き換えて同様の結果を得た。

フロントページの続き

(72)発明者 ニューマン・マイヤー・ボルトニック  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19075、  
オレランド、オレランド・ミル・ロード  
509

(72)発明者 ジウン・チェン・ウー  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08691、  
ロビンズビル、オークウッド・ウェイ 3

(72)発明者 ウイリアム・ジェームス・ワーク  
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19006、  
ハンティングドン・バリー、バーネット・  
ロード 1288



(72)発明者 ロジャー・ケニス・グラハム  
アメリカ合衆国ニュージャージー州08057、  
ムーアスタウン、アイアン・ポスト・ロー  
ド 716